

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-83563

(P2004-83563A)

(43) 公開日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int.Cl.⁷

C07D 241/40

C07D 409/14

C08G 73/06

C09K 9/02

C09K 11/06

F I

C07D 241/40

C07D 409/14

C08G 73/06

C09K 9/02

C09K 11/06

A

650

テーマコード (参考)

3K007

4C063

4J043

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-126132 (P2003-126132)

(22) 出願日 平成15年5月1日 (2003.5.1)

(31) 優先権主張番号 特願2002-135721 (P2002-135721)

(32) 優先日 平成14年5月10日 (2002.5.10)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願2002-185876 (P2002-185876)

(32) 優先日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003986

日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司

(74) 代理人 100114513

弁理士 重松 沙織

(74) 代理人 100120721

弁理士 小林 克成

(72) 発明者 長崎 幸夫

茨城県守谷市けやき台3-5-17

(72) 発明者 古性 均

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

日産化学工業株式会社内

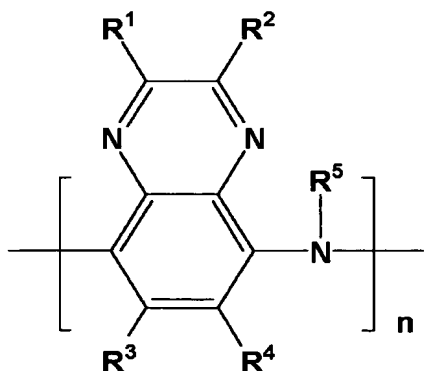
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ (5-アミノキノキサリン) 及びその利用

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れた耐熱性を有し、電気化学的酸化還元電位を容易にコントロール可能で、化合物自体のバンドギャップが非常に狭く、強い蛍光発光特性を有するポリ (5-アミノキノキサリン) の提供。

【解決手段】式 (1) で表されるポリ (5-アミノキノキサリン) 。



(1)

10

(R¹、R²、R³、R⁴ は水素原子、水酸基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、チエニル基、置換チエニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、ピロリル基、置換ピロリル基、フリル基、置換フリル基、アルキル基又はアルコキシル基

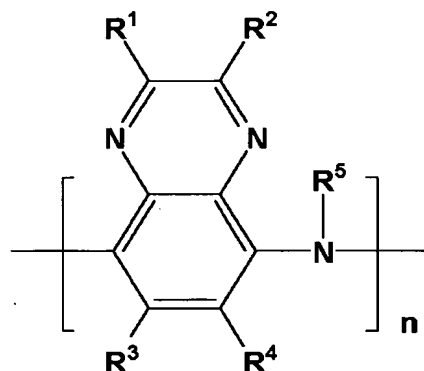
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1)

【化 1】



(1)

10

(式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、チエニル基、置換チエニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、ピロリル基、置換ピロリル基、フリル基、置換フリル基、アルキル基又はアルコキシル基を表し、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシル基、シアノ基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、チエニル基、置換チエニル基、ピロリル基、置換ピロリル基、フリル基、置換フリル基、ナフチル基又は置換ナフチル基を表し、 R^5 は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、アセチル基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、チエニル基、置換チエニル基、ピロリル基、置換ピロリル基、ナフチル基又は置換ナフチル基を表し、 n は少なくとも 3 以上の正の整数を表す。)

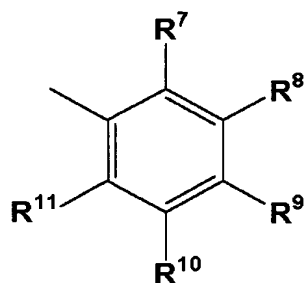
20

で表されるポリ (5-アミノキノキサリン)。

【請求項 2】

前記式 (1) において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に式 (2)

【化 2】



(2)

30

(式中、 $R^7 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数 1 ~ 4 のシアノアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のハロアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表す。)

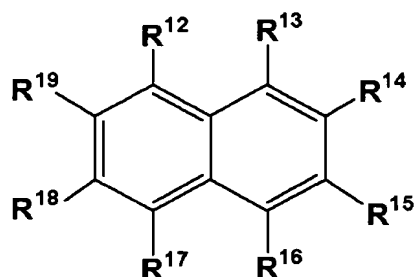
40

で表される基である請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン)。

【請求項 3】

前記式 (1) において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に式 (3)

【化 3】



(3)

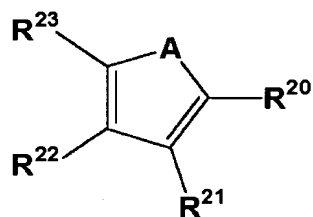
(式中、 $R^{12} \sim R^{19}$ のうちいずれか 1 つはキノキサリン環と結合しており、残りの基はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表す。)

で表される基である請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン)。

【請求項 4】

前記式 (1) において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に式 (4)

【化 4】



(4)

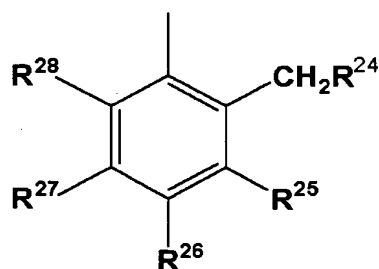
(式中、 $R^{20} \sim R^{23}$ のうちいずれか 1 つはキノキサリン環と結合しており、残りの基はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表し、A は NH、O 又は S を表す。)

で表される基である請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン)。

【請求項 5】

前記式 (1) において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に式 (5)

【化 5】



(5)

(式中、 R^{24} はハロゲン原子又はシアノ基を表し、 $R^{25} \sim R^{28}$ はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表す。)

で表される基である請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン)。

【請求項 6】

前記式 (1) において、 R^5 が式 (6)

10

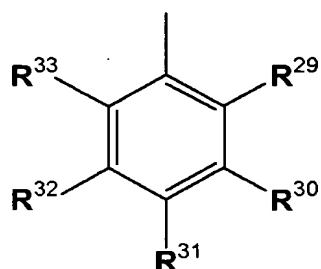
20

30

40

50

【化 6】



(6)

(式中、 $R^{29} \sim R^{33}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表す。)

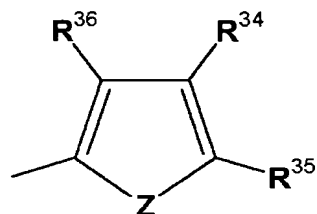
10

で表される基である請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン)。

【請求項 7】

前記式 (1) において、 R^5 は式 (7)

【化 7】



(7)

20

(式中、 $R^{34} \sim R^{36}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表し、Z は NH、O 又は S を表す。)

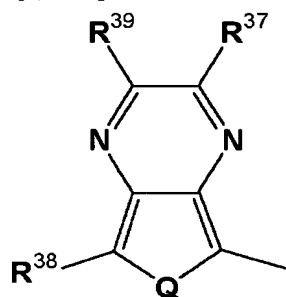
で表される基である請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン)。

【請求項 8】

30

前記式 (1) において、 R^5 は式 (8)

【化 8】



(8)

40

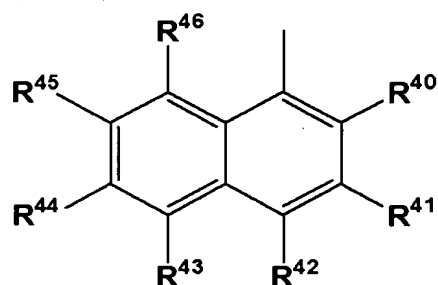
(式中、 $R^{37} \sim R^{39}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表し、Q は NH、O 又は S を表す。)

で表される基である請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン)。

【請求項 9】

前記式 (1) において、 R^5 は式 (9)

【化 9】



(9)

(式中、 $R^{40} \sim R^{46}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表す。)

で表される基である請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン)。

【請求項 10】

請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン) をスピンコート若しくはキャストニングすることにより形成してなるフィルム。

【請求項 11】

請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン) を圧縮成形することにより形成してなるフィルム。

【請求項 12】

請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン) よりなるエレクトロクロミック素子。

【請求項 13】

請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン) よりなる電池の活物質又は電極。

【請求項 14】

請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン) よりなる半導体。

【請求項 15】

請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン) を酸化剤又は電気化学的ドーピングにより酸化してなる p 型半導体。

【請求項 16】

請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン) を還元剤又は電気化学的ドーピングにより還元してなる n 型半導体。

【請求項 17】

請求項 15 記載の P 型半導体及び請求項 16 記載の n 型半導体を備えた太陽電池。

【請求項 18】

請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン) より成る有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 19】

請求項 1 記載のポリ (5-アミノキノキサリン) より成る非線形有機材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた耐熱性を有し、電気化学的酸化還元電位を容易にコントロール可能で、また、化合物自体のバンドギャップが非常に狭く、更に強い蛍光発光特性を有することを特徴とするポリ (5-アミノキノキサリン) 及びその応用に関する。

【0002】

これらポリマーは、1 分子中に電子供与性基、電子受容性基を有することにより、p 型及び n 型半導体特性を有することも特徴とする。これら化合物はスピンコート法により容易に薄膜化でき、電池用活物質又は電極材料、有機エレクトロルミネッセンス素子材料、エ

10

20

30

40

50

レクトロルミネッセンス素子材料、半導体、半導体素子、非線型光学材料として応用できる。

【0003】

【従来の技術】

2次元に π 共役系を広げた芳香族化合物、ヘテロ原子を有する複素環化合物は、近年その発光特性、電子、ホール輸送特性を利用し、様々な電子デバイスに利用されてきた。例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子では、 π 共役系を利用した高分子系デバイスと、それぞれの層に機能を分離し、積層させた低分子デバイスに大別されるが、特に低分子材料ではそのキャリア易動度、蛍光発光特性が要求されることから、誘導体展開において自由にそのバンドギャップを変化させることが要求されてきた。また、これらはその膜特性も重要であり、特に安定なアモルファス膜を形成することが要求されてきた（例えば、非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3、特許文献1参照）。

10

【0004】

電池においても、化合物の酸化、及び還元電位のコントロールが要求されている（例えば、非特許文献4参照）。また、電池に用いられる電極活物質は、電解液との関係で、その酸化還元電位を電解液の分解電圧以内に治める必要から、酸化還元電位のコントロールは重要な課題であった。

【0005】

半導体特性では、狭バンドギャップ化を達成するため π 共役系高分子の検討が行われているが、一般に π 共役系高分子は溶剤に不溶で扱い難く、また、構造制御が難しかった。また、バンドギャップを狭くする別の方法として、パイ共役系を2次元的に広げる方法があるが（例えば、非特許文献5、非特許文献6参照）、これら材料も不溶、不融で扱いが不便である。また、一般的な π 共役系高分子は、ドーピングにより不純物半導体としての挙動が得られるが、1つの物質でp型、n型の半導体を安定に作成することは難しかった。

20

【0006】

【特許文献1】

米国特許第4, 356, 429号明細書

【非特許文献1】

ポリマー (Polymer)、日本、1983年、第24巻、p. 748

【非特許文献2】

ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (Japanese Journal of Applied Physics)、日本、1986年、第38巻、p. L773

30

【非特許文献3】

アプライド・フィジックス・レター (Appl. Phys. Lett.)、米国、1987年、第51巻、p. 913

【非特許文献4】

電気化学及び工業物理化学、1986年、第54巻、p. 306

【非特許文献5】

シンセティック・メタルス (Synthetic Metals)、米国、1995年、第69巻、p. 599-600

40

【非特許文献6】

ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティー (Journal of American Chemical Society)、米国、1995年、第177巻、25号、p. 6791-6792

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、これらの状況のもと、新しい分子構造を有する化合物を探索すべく鋭意研究の結果完成したものである。本発明の目的は、優れた耐熱性を有し、かつ水又は有機溶媒に可溶で、偏光解消度、電気化学的酸化還元電位のコントロールが可能な、また化学的・電

50

気化学的酸化還元により明瞭な色の変化を示し、それ自身で導電性を示すポリ（５－アミノキノキサリン）を提供することにある。

【０００８】

本発明の別の目的は、このような新規なポリ（５－アミノキノキサリン）を、スピンコート等によりフィルム等の成形体にするこゝで、有機エレクトロルミネッセンス素子、エレクトロクロミック素子、電池の活物質又は電極、半導体、ｎ型半導体、太陽電池電極、非線形デバイス等として利用することにある。

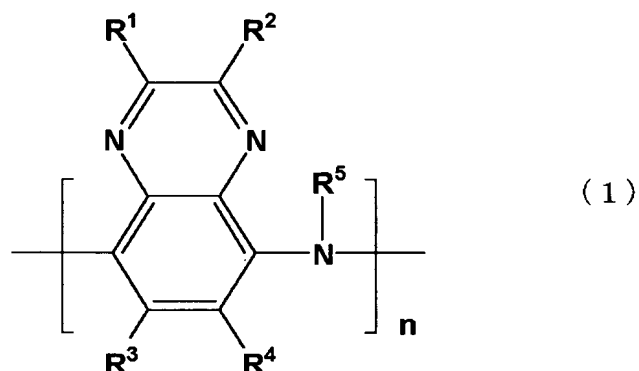
【０００９】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は以下の〔１〕～〔９〕に記載のポリ（５－アミノキノキサリン）に関し、
また、〔１０〕～〔１９〕に記載のその利用法に関する。

〔１〕 式（１）

【化１０】

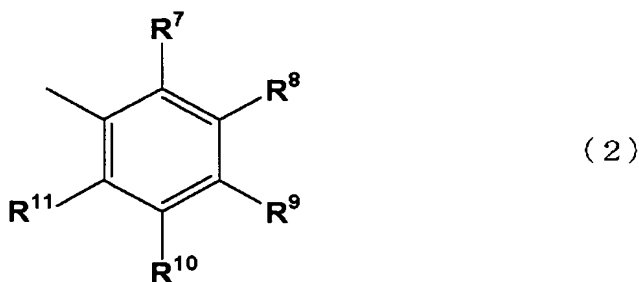


（式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、チエニル基、置換チエニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、ピロリル基、置換ピロリル基、フリル基、置換フリル基、アルキル基又はアルコキシル基を表し、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシル基、シアノ基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、チエニル基、置換チエニル基、ピロリル基、置換ピロリル基、フリル基、置換フリル基、ナフチル基又は置換ナフチル基を表し、 R^5 は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、アセチル基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、チエニル基、置換チエニル基、ピロリル基、置換ピロリル基、ナフチル基又は置換ナフチル基を表し、 n は少なくとも３以上の正の整数を表す。）

で表されるポリ（５－アミノキノキサリン）。

〔２〕 前記式（１）において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に式（２）

【化１１】



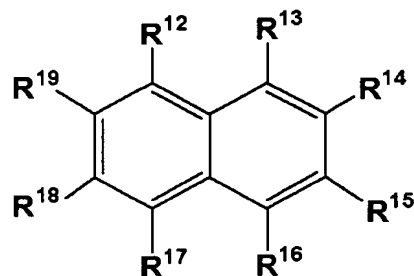
（式中、 $R^7 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数１～４のシアノアルキル基、炭素数１～４のハロアルキル基、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チ

エニル基、エポキシ基又はビニル基を表す。)

で表される基である前記〔１〕記載のポリ（５－アミノキノキサリン）。

〔３〕 前記式（１）において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に式（３）

【化１２】



(3)

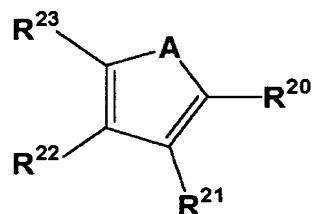
10

(式中、 $R^{12} \sim R^{19}$ のうちいずれか１つはキノキサリン環と結合しており残りの基はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表す。)

で表される基である前記〔１〕記載のポリ（５－アミノキノキサリン）。

〔４〕 前記式（１）において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に式（４）

【化１３】



(4)

20

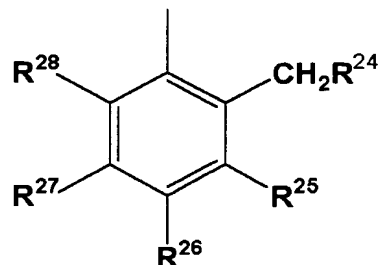
(式中、 $R^{20} \sim R^{23}$ のうちいずれか１つはキノキサリン環と結合しており残りの基はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表し、AはNH、O又はSを表す。)

30

で表される基である前記〔１〕記載のポリ（５－アミノキノキサリン）。

〔５〕 前記式（１）において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に式（５）

【化１４】



(5)

40

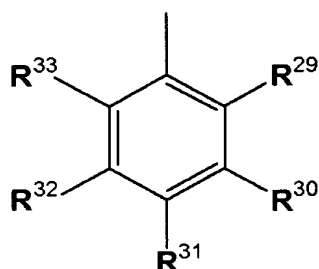
(式中、 R^{24} はハロゲン原子又はシアノ基を表し、 $R^{25} \sim R^{28}$ はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表す。)

で表される基である前記〔１〕記載のポリ（５－アミノキノキサリン）。

〔６〕 前記式（１）において、 R^5 が式（６）

50

【化 1 5】



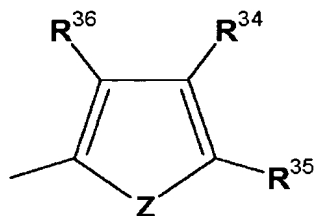
(6)

(式中、 $R^{29} \sim R^{33}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表す。)

で表される基である前記 [1] 記載のポリ (5-アミノキノキサリン)。

[7] 式 (1) において、 R^5 は式 (7)

【化 1 6】



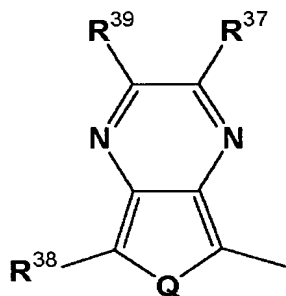
(7)

(式中、 $R^{34} \sim R^{36}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表し、Z は NH、O 又は S を表す。)

で表される基である前記 [1] 記載のポリ (5-アミノキノキサリン)。

[8] 前記式 (1) において、 R^5 は式 (8)

【化 1 7】



(8)

(式中、 $R^{37} \sim R^{39}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表し、Q は NH、O 又は S を表す。)

で表される基である前記 [1] 記載のポリ (5-アミノキノキサリン)。

[9] 式 (1) において、 R^5 は式 (9)

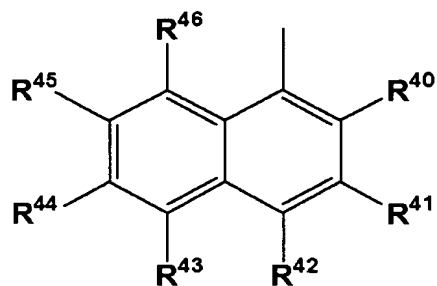
【化 1 8】

10

20

30

40



(9)

(式中、 $R^{40} \sim R^{46}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表す。)

で表される基である前記〔1〕記載のポリ(5-アミノキノキサリン)。

〔10〕 前記〔1〕記載のポリ(5-アミノキノキサリン)をスピコート若しくはキャストニングすることにより形成してなるフィルム。

〔11〕 前記〔1〕記載のポリ(5-アミノキノキサリン)を圧縮成形することにより形成してなるフィルム。

〔12〕 前記〔1〕記載のポリ(5-アミノキノキサリン)よりなるエレクトロクロミック素子。

〔13〕 前記〔1〕記載のポリ(5-アミノキノキサリン)よりなる電池の活物質又は電極。

〔14〕 前記〔1〕記載のポリ(5-アミノキノキサリン)よりなる半導体。

〔15〕 前記〔1〕記載のポリ(5-アミノキノキサリン)を酸化剤又は電気化学的ドーピングにより酸化してなる p 型半導体。

〔16〕 前記〔1〕記載のポリ(5-アミノキノキサリン)を還元剤又は電気化学的ドーピングにより還元してなる n 型半導体。

〔17〕 前記〔15〕及び〔16〕記載の p 及び n 型半導体を備えた太陽電池。

〔18〕 前記〔1〕記載のポリ(5-アミノキノキサリン)より成る有機エレクトロルミネッセンス素子。

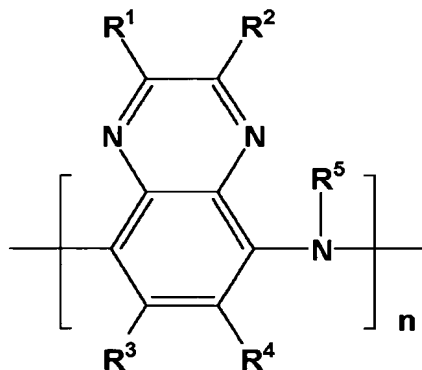
〔19〕 前記〔1〕記載のポリ(5-アミノキノキサリン)より成る非線形有機材料。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のポリ(5-アミノキノキサリン)は、下記式(1)で示されるものである。

【化19】



(1)

上記式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、チエニル基、置換チエニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、ピロリル基、置換ピロリル基、フリル基、置換フリル基、アルキル基又はアルコキシ基を表す。

10

20

30

40

50

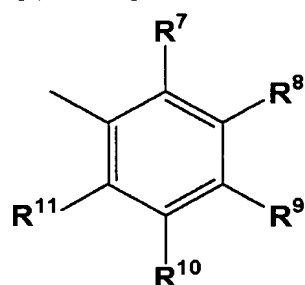
この場合、置換基としてはアルキル基又はアルコキシル基が好ましい。なお、上記アルキル基、アルコキシル基としては、炭素数 1 ～ 10、特に 1 ～ 5 のものが好ましい（以下、同様）。

【 0 0 1 1 】

R^1 、 R^2 としては、水酸基、置換基を有してもよいフェニル基、チエニル基、ナフチル基、ピロリル基、ビフェニル基が好ましく、下記式 (2) ～ (5) で示される基を挙げることができる。

【 0 0 1 2 】

【 化 2 0 】



(2)

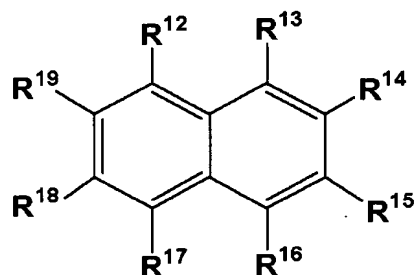
10

(式中、 $R^7 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数 1 ～ 4 のシアノアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のハロアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表す。)

20

【 0 0 1 3 】

【 化 2 1 】



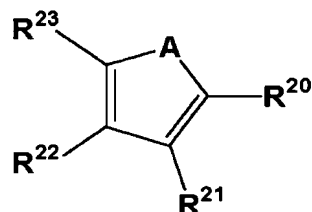
(3)

30

(式中、 $R^{12} \sim R^{19}$ のうちいずれか 1 つはキノキサリン環と結合しており、残りの基はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表す。)

【 0 0 1 4 】

【 化 2 2 】



(4)

40

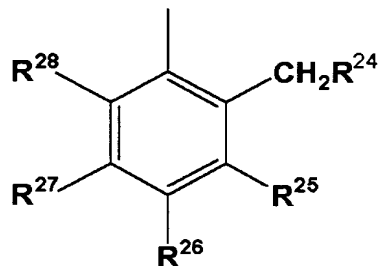
(式中、 $R^{20} \sim R^{23}$ のうちいずれか 1 つはキノキサリン環と結合しており、残りの基はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数 1 ～ 10 のア

50

ルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表し、A は NH、O 又は S を表す。)

【0015】

【化23】



(5)

10

(式中、 R^{24} はハロゲン原子又はシアノ基を表し、 $R^{25} \sim R^{28}$ はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表す。)

【0016】

前記式 (1) に於いて、 R^1 、 R^2 の置換基に関して、その溶解性を考慮した場合、置換基を有する水酸基、フェニル基、チエニル基、ナフチル基、ピロリル基、ビフェニル基が望ましい。この場合、特に置換基として炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、アルコキシル基が好ましく、更に好ましくは、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基若しくはアルコキシル基が好ましい。

20

【0017】

スピコート等のアモルファス性を考慮する場合、 t -ブチル基若しくは t -ブトキシ基が最も適している。また R^1 、 R^2 が置換基を有するアリール基、チエニル基、ピロリル基に関して、その置換基がアルキル基の場合、更に N -ブロムサクシイミド (NBS) を用いて Br 化することや、更にこのブロム化された化合物と $NaCN$ と反応させることにより、シアノ化が可能である。

【0018】

前記式 (1) において、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシル基、シアノ基、水酸基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、チエニル基、置換チエニル基、ピロリル基、置換ピロリル基、フリル基、置換フリル基、ナフチル基又は置換ナフチル基を表す。これらの中で水素原子、アルキル基、アルコキシル基が好ましい。

30

【0019】

R^3 、 R^4 のアルキル基及びアルコキシル基は炭素数 1 ～ 10 が望ましく、更に望ましくは炭素数 1 ～ 5 が望ましい。更に半導体特性を良好にするため、フェニル基、チエニル基、ナフチル基や置換基を有するフェニル基、チエニル基、ナフチル基が望ましい。この場合置換基としては炭素数 1 から 10 のアルキル基若しくはアルコキシル基が好ましく、更に好ましくは、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基若しくはアルコキシル基が好ましい。

40

【0020】

前記式 (1) の R^5 は、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、アセチル基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、ピロリル基、置換ピロリル基、ナフチル基、置換ナフチル基を表す。これらの中で水素原子、アルキル基、アルコキシル基が好ましい。安定にアモルファス膜を得るためには、少なくとも炭素数 1 から 10 のアルキル基、若しくはアルコキシル基が好ましく、更に好ましくは炭素数 2 から 5 のアルキル基若しくはアルコキシル基が望ましい。

【0021】

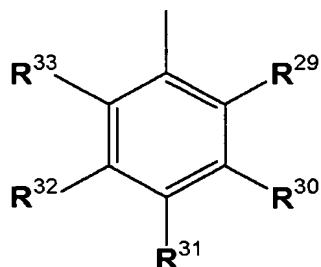
50

また、半導体特性を良好にするためにはフェニル基、ナフチル基、チエニル基が好ましいが、この場合のその膜のアモルファス性を安定に保つためには置換基を有するフェニル基、ナフチル基、チエニル基が望ましい。この場合置換基としては炭素数1～10のアルキル基若しくはアルコキシル基が好ましく、更に好ましくは、炭素数1～5のアルキル基若しくはアルコキシル基が好ましい。

【0022】

かかる R^5 としては、下記式(6)～(9)で示される基を挙げることができる。

【化24】



(6)

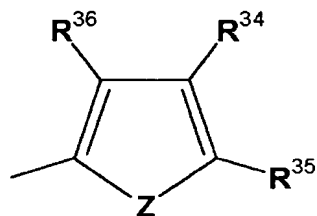
10

(式中、 $R^{29} \sim R^{33}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表す。)

20

【0023】

【化25】



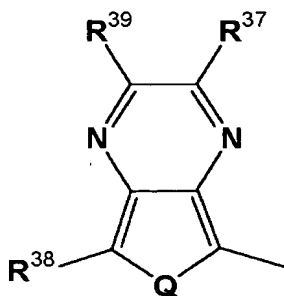
(7)

(式中、 $R^{34} \sim R^{36}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表し、ZはNH、O又はSを表す。)

30

【0024】

【化26】



(8)

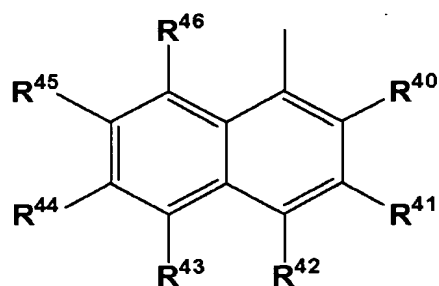
40

(式中、 $R^{37} \sim R^{39}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表し、QはNH、O又はSを表す。)

【0025】

【化27】

50



(9)

(式中、 $R^{40} \sim R^{46}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシル基、ニトロ基、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基、チエニル基、置換チエニル基、エポキシ基又はビニル基を表す。)

【0026】

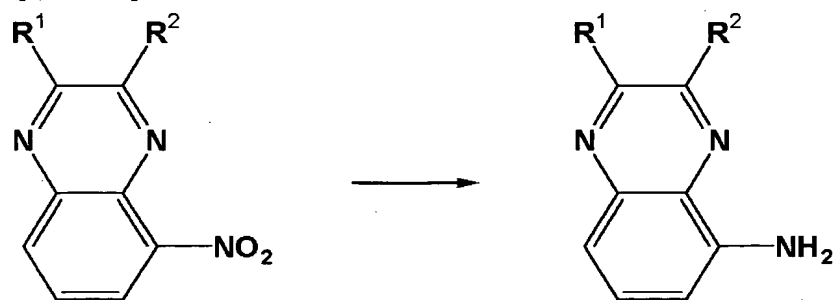
また、式(1)において、 n は3以上の正の整数であり、特に3～400である。
この場合、本発明のポリ(5-アミノキノキサリン)分子量は特に限定されるものではないが、重量平均分子量として1,000～100,000、特に4,000～50,000であることが好ましく、従って n はポリ(5-アミノキノキサリン)をかかえる重量平均分子量とする数であることが好ましい。

【0027】

本発明のポリ(5-アミノキノキサリン)の製造方法において、前記式(1)中の基本骨格である5-アミノキノキサリンは既に公知であり、公知の方法で(J. Am. Chem. Soc. 79, 2245-2248, (1957), J. Org. Chem. 31, 3384-3390 (1966))合成が可能である。例えば、下記式(10)で表される5-ニトロキノキサリンを適当な溶媒に溶解した後、Pd/Cと水素ガスで還元することで下記式(11)の5-アミノキノキサリンを製造し得る。前記式(10)の5-ニトロキノキサリンは既に公知な方法(J. Chem. Soc. 1953, 2822-2830)で合成し得る。

【0028】

【化28】



(10)

(11)

(式中 R^1 、 R^2 は前記式(1)と同じ意味を有する。)

【0029】

前記式(1)に示す重合体を得る方法としては特に限定するものではないが、化学酸化重合、電解酸化重合及び触媒重合が使用できる。例えば、一般的な重合法として好ましくは化学酸化重合が用いられる。この場合の酸化剤としては特に限定するものではないが、過硫酸アンモニウム、テトラアンモニウムパーオキサイド、塩化鉄、硫酸セリウムが一般的に用いられる。重合は一般に前記式(1)で示す重合体のモノマーであるアミン誘導体(11)を塩酸で塩とし、その後、過硫酸アンモニウムを用いる場合は、当量の酸化剤を低

10

20

30

40

50

温、好ましくは 10°C 以下、モノマーの析出が見られない場合は、更に好ましくは 0°C で行う。酸化触媒である塩化鉄、硫酸セリウムを用いる場合は、一般に反応は N_2 下で行い、反応温度は室温 $\sim 60^{\circ}\text{C}$ で行うことが好ましい。

【0030】

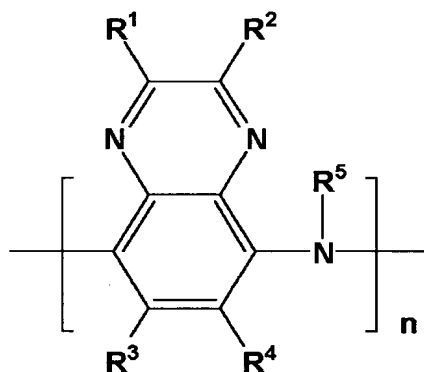
少量のモノマーから重合物を得る方法としては、電解酸化重合が好ましい。重合は一般に前記式(1)で示す重合体のモノマーであるアミン誘導体(11)を塩酸で塩とした上で、反応温度は低温、好ましくは 10°C 以下、モノマーの析出が見られない場合は、 0°C で行うことが更に好ましい。重合は参照電極に Ag/Ag^+ 、カウンター電極に白金、作用電極にITO若しくは白金電極が一般的に用いられるが、溶液の酸性度によって電極を選ぶことが重要である。即ち、酸性度の高い溶液での電解酸化重合では好ましくは白金電極が一般的に用いられるが、中性領域ではITO、白金などの電極を使用できる。電解重合は酸化電位を測定し、その後その電位を保ったまま定電位で重合を行う定電位電解法、酸化電位と還元電位とを数回スキャンさせるスイープ法、電流値を一定にする定電流法を用いることができるが、いずれの場合も重合体を得ることはできる。前記式(1)に示す重合体の前駆体であるモノマー(11)を用いる場合、酸化電位は参照電極に Ag/Ag^+ 、カウンター電極に白金、作用電極にITOを用いて 1300mV 電圧での定電位電解法を用いることが酸化電位の測定に好ましい。

10

【0031】

なお、下記式(1)

【化29】



(1)

20

において、 R^3 、 R^4 が水素原子以外の基である場合、当該 R^3 、 R^4 の基は前記式(10)あるいは式(11)に対して導入してもよく、重合後のポリマーに対して導入するようにしてもよい。また、 R^5 が水素原子以外の基である場合、当該 R^5 の基は、式(11)に対して導入してもよく、重合後のポリマーに対して導入するようにしてもよい。この場合、これら R^3 、 R^4 、 R^5 の導入は公知の方法によって行うことができる。

30

【0032】

本発明のポリ(5-アミノキノキサリン)は、水やジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチルピロリドン(NMP)、アセトニトリル、ハロゲン化ベンゼン等の有機溶媒に可溶であり、スピンコート法、キャスト法により容易にフィルム化できる。また、粉体を直接圧縮成形することにより容易にフィルム化できる。

40

【0033】

本発明の化合物は、その優れた特性を利用してフィルム、エレクトロクロミック素子、半導体、電池、太陽電池、有機エレクトロルミネッセンス素子、非線形材料の活物質又は電極に適用され、またそれ自体が導電性を示し、更に本発明化合物を酸化剤あるいは還元剤又は電気化学的ドーピングにより還元してP型あるいはn型半導体として利用することができる。また、本発明の化合物はフィルムその他の成形品に成形するに際して、熱安定剤、光安定剤、充填剤あるいは強化剤等の配合剤を適宜配合することができる。

【0034】

【実施例】

50

以下、本発明について、更に具体的かつ詳細に実施例を用いて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】

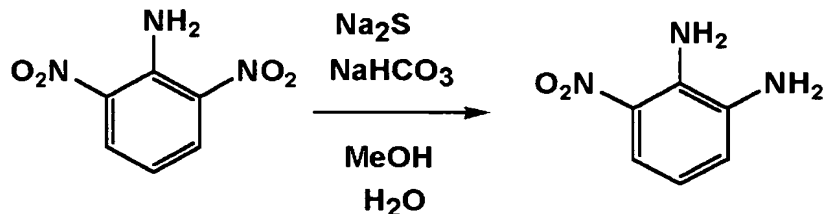
[合成例1]

2, 3-ジヒドロキシ-5-アミノキノキサリンの合成

以下の(1)～(3)の方法で合成した。

(1) 2, 3-ジアミノニトロベンゼンの合成

【化30】



10

市販の1-アミノ-2, 5-ジニトロベンゼン14gをメタノール225mlに溶解し、これに硫化ナトリウム60g、炭酸水素ナトリウム21gを水240gに溶解したものを滴下ロートを用いて反応温度60℃に保ったまま添加した。添加終了後、更に60℃で1時間かき混ぜた。反応終了後、室温まで冷却し、析出した結晶を濾過した。

収量7.79g (収率66.5%)

20

赤褐色微細結晶

融点140℃

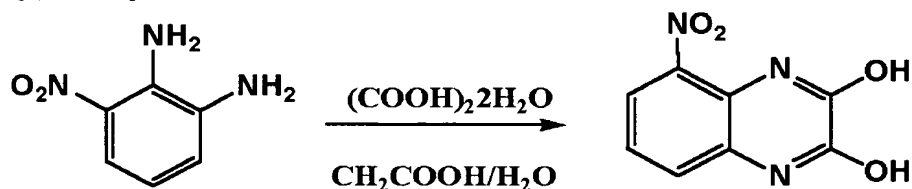
m/z: (FD+) 153 (計算値153.1396)

¹H-NMR (500MHz, d₆-DMSO, δppm): 7.72, 7.70, 7.24, 6.92, 6.62, 6.61, 6.60, 6.59, 5.92, 3.40.

【0036】

(2) 2, 3-ジヒドロキシ-5-ニトロキノキサリンの合成

【化31】



30

2, 3-ジアミノニトロベンゼン4g (26.12mmol)と市販の萘酸2水和物6.59g (52.24mmol)を50%酢酸に溶解し、沸点で3時間アルゴン気流下で反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、析出した結晶を濾過した。

収量3.01g (収率55.6%)

黄色微細結晶

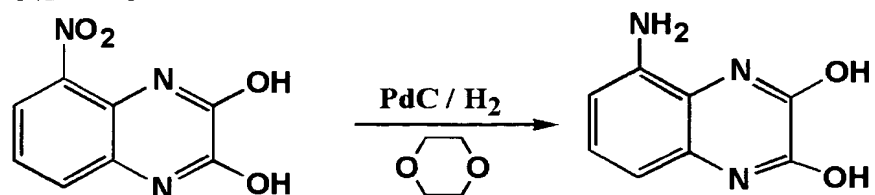
40

m/z: 207 (計算値207.144).

【0037】

(3) 2, 3-ジヒドロキシ-5-アミノキノキサリンの合成

【化32】



50

2, 3-ジヒドロキシ-5-ニトロキノキサリン 2.00 g をメタノール/ジオキサン 1 : 1 溶媒 100 g に溶解した後、反応系を十分にアルゴン置換し、これに Pd/C (無水) 1.00 g を添加した。その後水素置換し、室温で 20 時間反応した。反応終了後、水 130 ml に炭酸カリウム 6.00 g 溶解させたものに反応物を分散させ、生成物を溶解させた。濾過後得られた溶液に 35% 塩酸を徐々に添加し、析出物を得た。

収量: 1.10 g

淡黄色微細結晶

m/z (FD+): 177 (計算値 177.1616).

^{13}C -NMR (500 MHz, d_6 -DMSO, δ ppm): 155.80, 155.65, 135.96, 126.84, 124.13, 112.33, 109.60, 103.84.

【0038】

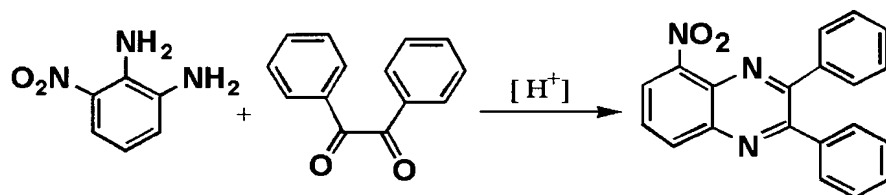
[合成例 2]

2, 3-ジフェニル-5-アミノキノキサリンの合成

以下の (1)、(2) の方法で合成した。

(1) 2, 3-ジフェニル-5-ニトロキノキサリンの合成

【化 33】



20

2, 3-ジアミノニトロベンゼン 1.53 g (10 mmol)、ベンジル 2.00 g (9.6 mmol) を 4 つ口フラスコに入れ、これに酢酸:メタノール=1:1 溶媒 30 g を加え、溶解させた。その後、反応温度 70 °C で 2 時間反応させた。反応後溶媒を除去し、生成物はシリカゲルカラムで抽出した (酢酸エチル:ヘキサン=1:1)。

収量 2.11 g

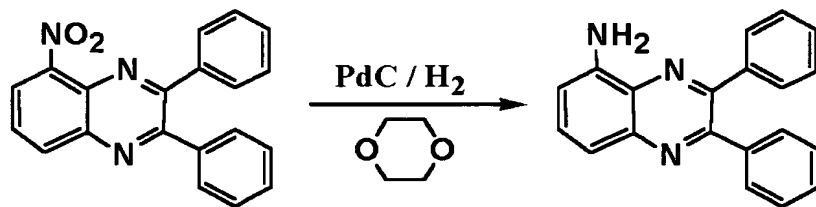
黄色微細結晶

m/z (FD+): 327 (計算値 327.24).

【0039】

(2) 2, 3-ジフェニル-5-アミノキノキサリンの合成

【化 34】



40

2, 3-ジフェニル-5-ニトロキノキサリン 1.04 g をジオキサン 30 g に溶解し、アルゴン置換した後、Pd/C (無水) 0.5 g を添加した。再度アルゴンで十分に置換した後、水素を添加し、室温で 30 時間反応させた。反応終了後濾過し、反応溶媒を除去した後、シリカゲルカラムで分離精製した (酢酸エチル:ヘキサン=1:3)。

収量 0.73 g

黄色微細結晶

m/z: 297 (計算値 M: 297.36).

^{13}C -NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 153.61, 150.12, 144.23, 141.96, 139.45, 139.35, 131.1

50

3, 130.09, 129.94, 128.77, 128.65, 128.35, 128.17, 117.21, 110.25.

【0040】

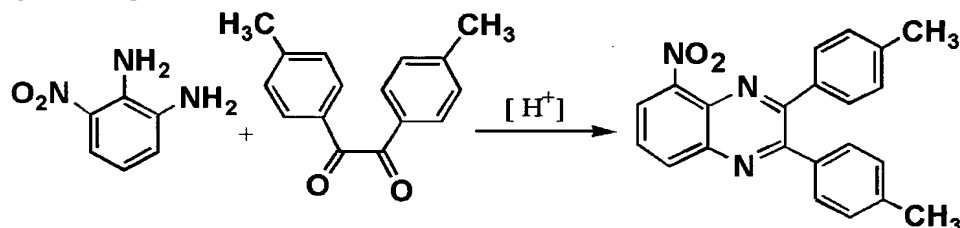
[合成例3]

2, 3-ジ(4-メチルフェニル)-5-アミノキノキサリンの合成

以下の(1)、(2)の方法で合成した。

(1) 2, 3-ジ(4-メチルフェニル)-5-ニトロキノキサリンの合成

【化35】



10

2, 3-ジアミノニトロベンゼン 1.84 g (12 mmol)、4, 4'-ジメチルベンジル 2.38 g (10 mmol) を酢酸、メタノール混合溶媒 (1:1) 40 g に溶解し、反応温度 80℃ で 4 時間反応させた。反応終了後、溶媒を除去した後、反応生成物をシリカゲルカラムで抽出した。

収量 1.30 g

20

黄色微細結晶

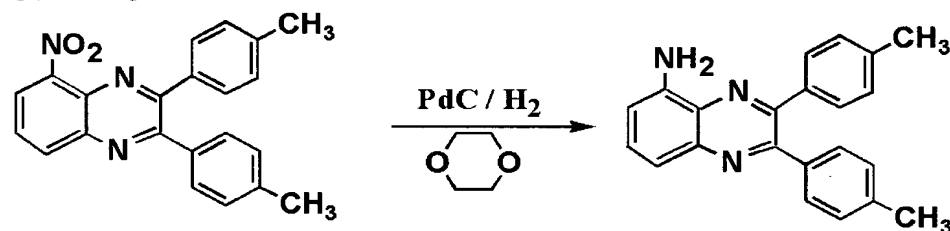
m/z: 355 (計算値 M 355.39)。

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 154.90, 154.83, 147.09, 140.76, 140.13, 139.86, 135.60, 135.13, 133.71, 133.23, 130.28, 129.70, 129.32, 129.12, 128.41, 127.75, 124.21.

【0041】

(2) 2, 3-ジ(4-メチルフェニル)-5-アミノキノキサリンの合成

【化36】



30

2, 3-ジ(4-メチルフェニル)-5-ニトロキノキサリン 2.02 g (0.0057 mol) をジオキサン 30 g に溶解し、アルゴンで置換した後に Pd/C (無水) 0.6 g を添加した。再度アルゴンで置換した後、水素で置換し、室温で 18 時間反応させた。反応終了後、濾過し、濾さいは更にアセトンとジオキサンで洗浄し、再度濾過した。得られた濾液から溶剤を除去した後、反応生成物をシリカゲルカラムで抽出した。

40

収量 1.36 g

黄色微細結晶

m/z: 325 (計算値 325.14)。

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 153.61, 150.16, 144.09, 141.86, 138.66, 138.59, 136.70, 136.67, 131.27, 130.78, 129.93, 129.78, 129.04, 128.98, 117.24, 110.06.

【0042】

50

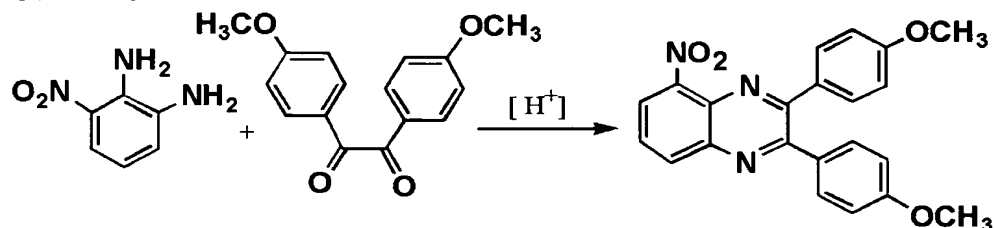
〔合成例 4〕

2, 3-ジ(4-メトキシフェニル)-5-アミノキノキサリンの合成

以下の(1)、(2)の方法で合成した。

(1) 2, 3-(4-ジメトキシフェニル)-5-ニトロキノキサリンの合成

【化 37】



10

2, 3-ジアミノニトロベンゼン 1.54 g (10 mmol)、4, 4'-ジメトキシベンジル 2.25 g (8.3 mmol) を溶媒 (メタノール : 酢酸 = 1 : 1、100 g) に溶解し、室温で 20 時間反応させた。反応終了後濾過した。濾さいは更にアセトンとジオキサンで洗浄し、再度濾過した。得られた濾液から溶剤を除去した後、反応生成物をシリカゲルカラムで抽出した。

収量 1.24 g

黄色微細結晶

m/z : 387 (計算値 : 387.39) .

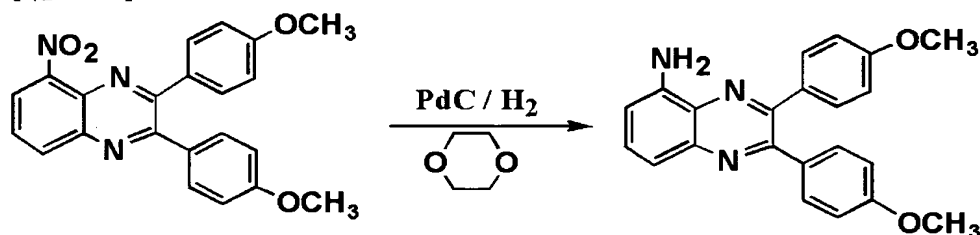
20

^{13}C -NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 161.10, 160.91, 154.33, 154.25, 146.95, 140.65, 133.60, 133.14, 131.92, 130.84, 130.41, 127.51, 124.10, 114.10, 113.88.

【0043】

(2) 2, 3-ジ(4-メトキシフェニル)-5-アミノキノキサリンの合成

【化 38】



30

2, 3-(4-ジメトキシフェニル)-5-ニトロキノキサリン 0.55 g (0.0014 mol) をジオキサン 30 g に溶解し、アルゴンで十分に置換し、その後 Pd/C 0.5 g を添加し、再度アルゴンで十分に置換した。この系を水素ガスに置換し、室温で 24 時間反応させた。反応終了後濾過した。濾さいは更にアセトンとジオキサンで洗浄し、再度濾過した。得られた濾液から溶剤を除去した後、反応生成物をシリカゲルカラムで抽出した。

40

収量 0.37 g

黄色微細結晶

m/z : 325 (計算値 : 325.43)

^{13}C -NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ ppm) : 160.14, 160.06, 153.13, 149.74, 144.01, 141.75, 131.39, 131.29, 130.62, 117.16, 113.83, 113.66, 110.01, 55.38.

【0044】

〔合成例 5〕

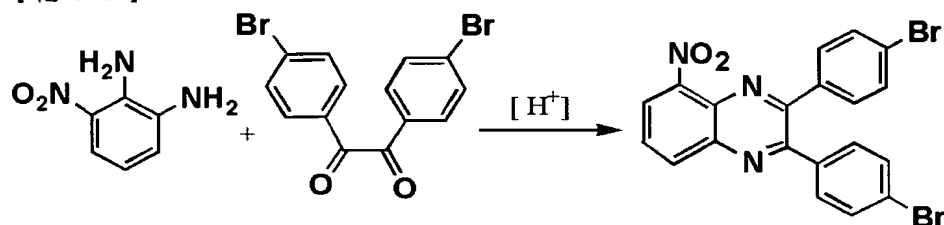
50

2, 3-ジ(4-ブロモフェニル)-5-アミノキノキサリンの合成

以下の(1)、(2)の方法で合成した。

(1) 2, 3-ジ(4-ブロモフェニル)-5-ニトロキノキサリンの合成

【化39】



10

2, 3-ジアミノニトロベンゼン 1.53 g (10 mmol)、4, 4'-ジブロモベンジル 3.68 g (10 mmol) を酢酸、メタノール混合溶媒(1:1) 80 g に溶解し、反応温度 70℃ で 30 時間反応させた。反応終了後、溶媒を除去した後、反応生成物をシリカゲルカラムで抽出した。

収量 1.89 g

黄色微細結晶、

m/z : 485 (計算値 485.12) .

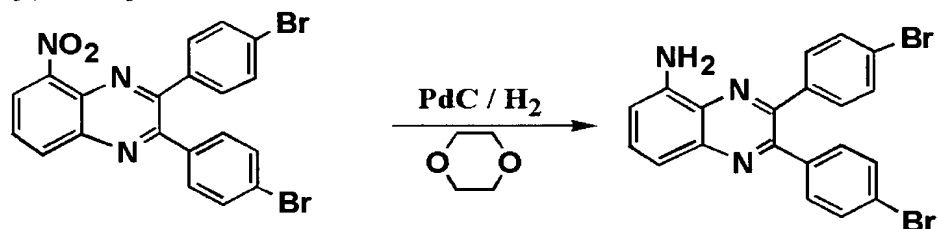
¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ ppm) : 153.45, 153.36, 147.01, 140.79, 136.81, 136.38, 133.78, 133.26, 132.05, 131.87, 131.82, 131.38, 128.58, 124.98, 124.88, 124.71.

20

【0045】

(2) 2, 3-ジ(4-ブロモフェニル)-5-アミノキノキサリンの合成

【化40】



30

2, 3-ジ(4-ブロモフェニル)-5-ニトロキノキサリン 1.01 g (0.0021 mol) をジオキサン 30 g に溶解し、アルゴンで十分に置換した。その後 Pd/C 0.3 g を添加し、再度アルゴンで十分に置換し、この系を水素ガスに置換して室温で 24 時間反応させた。反応終了後濾過し、濾さいは更にアセトンとジオキサンで洗浄し、再度濾過した。得られた濾液から溶剤を除去した後、反応生成物をシリカゲルカラムで抽出した。

収量 0.66 g

黄色微細結晶

m/z 455 (計算値 : 455.12) .

40

【0046】

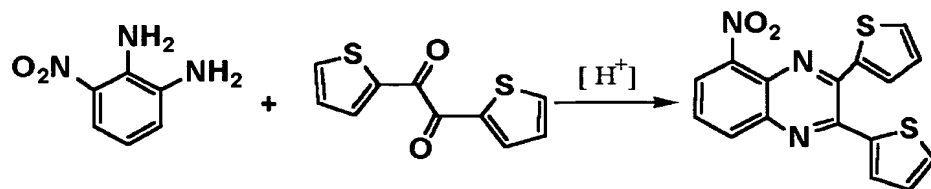
[合成例6]

2, 3-ジチエニル-5-アミノキノキサリンの合成

以下の(1)、(2)の方法で合成した。

(1) 2, 3-ジチエニル-5-ニトロキノキサリンの合成

【化41】



2, 3-ジアミノニトロベンゼン 0. 022 g (0. 099 mmol)、2, 2'-チエニル 0. 01938 g (0. 198 mmol) を酢酸、メタノール混合溶媒 (1 : 1) 3 g に溶解し、反応温度 70 °C で 30 時間反応させた。反応終了後、溶媒を除去した後、反応生成物をシリカゲルカラムで抽出した。

収量 0. 04 g

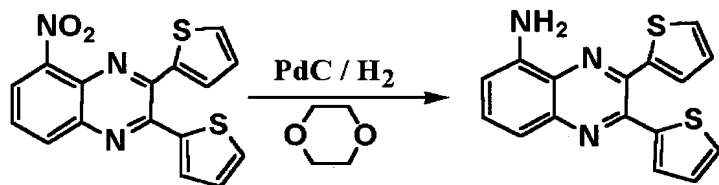
黄色微細結晶

m/z 339 (計算値: 339. 40) .

【0047】

(2) 2, 3-ジチエニル-5-アミノキノキサリンの合成

【化42】



2, 3-ジチエニル-5-ニトロキノキサリン 1. 01 g (0. 0030 mol) をジオキサン 30 g に溶解し、アルゴンで十分に置換した。その後 Pd/C 0. 3 g を添加し、再度アルゴンで十分に置換し、この系を水素ガスに置換し、室温で 24 時間反応させた。反応終了後濾過し、濾さいは更にアセトンとジオキサンで洗浄し、再度濾過した。得られた濾液から溶剤を除去した後、反応生成物をシリカゲルカラムで抽出した。

収量 0. 40 g

黄褐色微細結晶

m/z : 309 (計算値 309. 42) .

【0048】

[実施例 1]

ポリ (2, 3-ジフェニル-5-アミノキノキサリン) の合成

合成例 2 で得た 2, 3-ジフェニル-5-アミノキノキサリン 0. 1490 g に塩酸 1. 1698 g を添加し、塩酸塩として溶解させた。その後、DMF 溶媒 6. 0 g を添加した。

電解重合は、参照電極に Ag / Ag⁺、カウンター電極に白金メッシュ電極、ワーキング電極に ITO を用いて行った。電解重合条件は、定電位法で電位 1300 mV で 1000 秒間行った。得られた固体は TOF マススペクトルで分析し、その同定を行った。

【0049】

[実施例 2]

ポリ (2, 3-ジ (4-メチルフェニル) -5-アミノキノキサリン) の合成 合成例 3 で得た 2, 3-ジ (4-メチルフェニル) -5-アミノキノキサリン 0. 16 g を塩酸 0. 54 g に溶解し、これに DMF 6. 5 g を添加した。電解重合は、参照電極に Ag / Ag⁺、カウンター電極に白金メッシュ電極、ワーキング電極に ITO を用いて行った。電解重合条件は、定電位法で電位 1300 mV で 1000 秒間行った。得られた固体は TOF マススペクトルで分析し、その同定を行った。

【0050】

[実施例 3]

ポリ (2, 3-ジ (4-ジメトキシフェニル) -5-アミノキノキサリン) の合成

10

20

30

40

50

合成例 4 で得た 2, 3-ジ (4-ジメトキシフェニル) -5-アミノキノキサリン 0. 17 g を塩酸 1. 12 g に溶解し、これに DMF を 6. 5 g 添加した。電解重合は、参照電極に Ag / Ag^+ 、カウンター電極に白金メッシュ電極、ワーキング電極に ITO を用いて行った。電解重合条件は、定電位法で電位 1300 mV で 1000 秒間行った。得られた固体は TOF マススペクトルで分析し、その同定を行った。

【0051】

[実施例 4]

ポリ (2, 3-ジ (4-ブロモフェニル) -5-アミノキノキサリン) の合成 合成例 5 で得た 2, 3-ジ (4-ブロモフェニル) -5-アミノキノキサリン 0. 45 g を塩酸 1. 12 g に溶解し、これに DMF を 6. 5 g 添加した。電解重合は、参照電極に Ag / Ag^+ 、カウンター電極に白金メッシュ電極、ワーキング電極に ITO を用いて行った。電解重合条件は、定電位法で電位 1300 mV で 1000 秒間行った。得られた固体は TOF マススペクトルで分析し、その同定を行った。

【0052】

[実施例 5]

ポリ (2, 3-ジチエニル-5-アミノキノキサリン) の合成 合成例 6 で得た 2, 3-ジチエニル-5-アミノキノキサリン 0. 36 g を塩酸 1. 12 g に溶解し、これに DMF を 6. 5 g 添加した。電解重合は、参照電極に Ag / Ag^+ 、カウンター電極に白金メッシュ電極、ワーキング電極に ITO を用いて行った。電解重合条件は、定電位法で電位 1300 mV で 1000 秒間行った。得られた固体は TOF マススペクトルで分析し、その同定を行った。

【0053】

[実施例 6]

ポリ (2, 3-ジフェニル-5-アミノキノキサリン) の化学酸化重合 合成例 2 で得た 2, 3-ジフェニル-5-アミノキノキサリン 0. 24 g (0. 80 mmol) を 35% 塩酸 17 ml に溶解し、これに DMF を 12 g 添加した。これに水 2 g に過硫酸アンモニウム 0. 18 g (0. 80 mmol) を溶解した水溶液を反応温度 10℃ で滴下した。滴下終了後、室温で 24 時間攪拌し反応させた。反応終了後反応物はろ過し、メタノール、アセトンで洗浄し、残留した固形物は TOF マススペクトルで分析し、その同定を行った。

【0054】

[実施例 7]

ポリ (2, 3-ジ (4-メチルフェニル) -5-アミノキノキサリン) の化学酸化重合 合成例 3 で得た 2, 3-ジ (4-メチルフェニル) -5-アミノキノキサリン 0. 268 g (0. 80 mmol) を 35% 塩酸 17 ml に溶解し、これに DMF を 12 g 添加した。これに水 2 g に過硫酸アンモニウム 0. 18 g (0. 80 mmol) を溶解した水溶液を反応温度 10℃ で滴下する。滴下終了後、室温で 24 時間攪拌し反応させた。反応終了後反応物はろ過し、メタノール、アセトンで洗浄し、残留した固形物は TOF マススペクトルで分析し、その同定を行った。

【0055】

[実施例 8]

ポリ (2, 3-ジ (4-メトキシフェニル) -5-アミノキノキサリン) の化学酸化重合 合成例 4 で得た 2, 3-ジ (4-メトキシフェニル) -5-アミノキノキサリン 0. 29 g (0. 80 mmol) を 35% 塩酸 17 ml に溶解し、これに DMF を 12 g 添加した。これに水 2 g に過硫酸アンモニウム 0. 18 g (0. 80 mmol) を溶解した水溶液を反応温度 10℃ で滴下した。滴下終了後、室温で 24 時間攪拌し反応させた。反応終了後反応物はろ過し、メタノール、アセトンで洗浄し、残留した固形物は TOF マススペクトルで分析し、その同定を行った。

(ポリマー分子量及び分子量分布)

実施例 1 ~ 5 で得た式 (1) で表されるポリ (5-アミノキノキサリン) の TOF (Ti 50

me of flight) マススペクトルによる分子量の測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

【 表 1 】

TOFマススペクトルによる分子量

実施例	重合体	Mn	Mw	Mz
実施例1	ポリ(2,3-ジフェニル-5-アミノキノキサリン)	1230	1923	1656
実施例2	ポリ(2,3-ジ(4-メチルフェニル)-5-アミノキノキサリン)	1194	1850	1628
実施例3	ポリ(2,3-ジ(4-ジメトキシフェニル)-5-アミノキノキサリン)	4547	3500	3012
実施例4	ポリ(2,3-ジ(4-ブロモフェニル)-5-アミノキノキサリン)	2123	2851	2492
実施例5	ポリ(2,3-ジチエニル-5-アミノキノキサリン)	1353	1557	1463
実施例6	ポリ(2,3-ジフェニル-5-アミノキノキサリン)	1039	1054	
実施例7	ポリ(2,3-ジ(4-メチルフェニル)-5-アミノキノキサリン)	1154	1197	
実施例8	ポリ(2,3-ジ(4-ジメトキシフェニル)-5-アミノキノキサリン)	1354	1278	

Mn ; 数平均分子量、Mw ; 重量平均分子量、Mz ; z 平均分子量

【 0 0 5 7 】

(電気伝導度の測定)

実施例 1 ～ 5 で得た式 (1) で表されるポリ (アミノキノキサリン) の電気伝導度を、当該重合体を加圧成形機でペレット状に良好に加圧成形した後、長方形に切断し、カーボンペーストで二本の白金電極間に固定し、測定した (二端子法) 。

その結果、当該重合体は塩酸がドーピングされた形体で黄色から赤色の色を呈する重合体で、それぞれ以下の表 3 のような電気伝導度を示した。

【 0 0 5 8 】

[実施例 9]

ポリ (2 , 3 - ジフェニル) - 5 - アミノキノキサリンの化学酸化重合

合成例 2 で得た 2 , 3 - ジフェニル - 5 - アミノキノキサリン 0 . 2 4 g (0 . 8 0 m m o l でクロロフィルム 1 g に溶解させ、無水塩化鉄 (FeCl₃) 0 . 0 0 1 g を溶解したクロロホルム 1 g を窒素雰囲気下、室温で滴下した。滴下終了後、室温で 2 4 時間攪拌し、重合を行った。

【0059】

[実施例10]

ポリ(2,3-ジフェニル)-5-アミノキノキサリンの化学酸化重合

合成例2で得た2,3-ジフェニル-5-アミノキノキサリン0.24g(0.80mmol)をクロロホルム1gに溶解させ、無水塩化鉄(FeCl_3)0.001gを溶解したクロロホルム1gを窒素雰囲気下、室温で滴下した。滴下終了後、反応温度40℃で24時間攪拌し、重合を行った。

【0060】

[実施例11]

ポリ(2,3-ジフェニル)-5-アミノキノキサリンの化学酸化重合

10

合成例2で得た2,3-ジフェニル-5-アミノキノキサリン0.24g(0.80mmol)をクロロホルム1gに溶解させ、無水塩化鉄(FeCl_3)0.001gを溶解したクロロホルム1gを窒素雰囲気下、室温で滴下した。滴下終了後、60℃で24時間攪拌し、重合を行った。

【0061】

[実施例12]

ポリ(2,3-ジ(4-メチルフェニル))-5-アミノキノキサリンの化学酸化重合

合成例3で得た2,3-ジ(4-メチルフェニル)-5-アミノキノキサリン0.26g(0.80mmol)をクロロホルム1gに溶解させ、無水塩化鉄(FeCl_3)0.001gを溶解したクロロホルム1gを窒素雰囲気下、室温で滴下した。滴下終了後、室温で24時間攪拌し、重合を行った。

20

【0062】

[実施例13]

ポリ(2,3-ジ(4-メチルフェニル))-5-アミノキノキサリンの化学酸化重合

合成例3で得た2,3-ジ(4-メチルフェニル)-5-アミノキノキサリン0.26g(0.80mmol)をクロロホルム1gに溶解させ、無水塩化鉄(FeCl_3)0.001gを溶解したクロロホルム1gを窒素雰囲気下、室温で滴下する。滴下終了後、60℃で24時間攪拌し、重合を行った。

反応終了後、上記実施例9~13の各反応物はろ過し、メタノールから再沈澱し、精製した。ポリマー分析はGPCによりその分子量を測定した。測定条件は以下の通りである。

30

カラム: TSK Gel super H3000 (東ソー社製)

溶離液: DMF (0.6ml/min; 3.5MPa)

【0063】

【表2】

GPCによる分子量

実施例	重合体	Mn	Mw
実施例9	ポリ(2,3-ジフェニル-5-アミノキノキサリン)	54600	63200
実施例10	ポリ(2,3-ジフェニル-5-アミノキノキサリン)	78400	83500
実施例11	ポリ(2,3-ジフェニル-5-アミノキノキサリン)	63200	65400
実施例12	ポリ(2,3-ジ(4-メチルフェニル)-5-アミノキノキサリン)	38500	43400
実施例13	ポリ(2,3-ジ(4-メチルフェニル)-5-アミノキノキサリン)	54300	55400

【 0 0 6 4 】

【 表 3 】

実施例	重合体	導電率(S/cm)
実施例1	ポリ(2,3-ジフェニル-5-アミノキノキサリン)	100
実施例2	ポリ(2,3-ジ(4-メチルフェニル)-5-アミノキノキサリン)	100
実施例3	ポリ(2,3-ジ(4-ジメトキシフェニル)-5-アミノキノキサリン)	70
実施例4	ポリ(2,3-ジ(4-ブロモフェニル)-5-アミノキノキサリン)	80
実施例5	ポリ(2,3-ジチエニル-5-アミノキノキサリン)	70

【 0 0 6 5 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の新規なポリ(5-アミノキノキサリン)は、耐熱性を有し、水又は有機溶媒に可溶であることから、その利用分野・用途が拡大し、これらの適宜な溶媒に溶かして得られる溶液を利用して繊維、膜等への乾式成形が可能である。また、その構造によって偏光解消度、電気化学的酸化還元電位をコントロールすることができるなど、従来のポリアリーレンにない優れた特性を有する。また、本発明の方法によれば、電荷がπ共役系にそって

10

20

30

40

50

非局在化した高分子を合成することができる。そして、本発明の高分子は、それ自身で導電性を示すものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H 0 5 B 33/14	C 0 9 K 11/06 6 8 0	
	H 0 5 B 33/14 B	

(72) 発明者 近間 克己

千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社物質科学研究所内

(72) 発明者 宮本 久恵

千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社物質科学研究所内

F ターム (参考) 3K007 AB14 DB03 FA01

4C063 AA01 BB01 CC92 DD34 EE10

4J043 PA02 QB03 RA02 RA08 SA05 SB01 XA23 XA29 ZA12 ZB21

ZB23

【要約の続き】

、R⁵ は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、アセチル基、フェニル基、置換フェニル基、ビフェニル基、置換ビフェニル基、チエニル基、置換チエニル基、ピロリル基、置換ピロリル基、ナフチル基又は置換ナフチル基、n は 3 以上)

【選択図】 なし

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.